

Re. PTO

27 DEC 2004

PCT/DK 03/00439

10/519142



REC'D 13 JAN 2004

WIPO

PCT

# Kongeriget Danmark

Patent application No.: PA 2002 00975

Date of filing: 25 June 2002

Applicant:  
(Name and address) Aalborg Universitet  
Fredrik Bajers Vej 5  
DK-9220 Aalborg Ø  
Denmark

Title: Fremgangsmåde til fremstilling af metaloxid, metaloxidhydroxid eller metalhydroxid; metaloxid, metaloxidhydroxid eller metalhydroxid fremstillet ved fremgangsmåden og apparat til brug ved fremgangsmåden

IPC: C 01 G 23/053; C 01 B 13/32; C 01 G 1/02; C 01 G 23/047

This is to certify that the attached documents are exact copies of the above mentioned patent application as originally filed.



Patent- og Varemærkestyrelsen  
Økonomi- og Erhvervsministeriet

22 December 2003

HGS

Henrik Grye Skou

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**BEST AVAILABLE COPY**



**PATENT- OG VAREMÆRKESTYRELSEN**

Modtaget

25 JUNI 2002

1

PVS

FREMGANGSMÅDE TIL FREMSTILLING AF METALOXID, METALOXIDHYDROXID ELLER  
METALHYDROXID, METALOXID, METALOXIDHYDROXID ELLER METALHYDROXID  
FREMSTILLET VED FREMGANGSMÅDEN OG APPARAT TIL BRUG VED FREMGANGSMÅDEN

## 5 OPFINDELSENS BAGGRUND

- Formålet med at fremstille metaloxider ved en superkritisk sol-gel proces er, at denne proces er en simpel lavprns teknologi, der foregår ved lave temperaturer Ved denne proces er der stor mulighed for at variere forsøgsbetingelserne, hvorved der kan produceres et
- 10 vareret produkt [Moran et al , 1999] Ved at producere metaloxider, metaloxidhydroxider eller metalhydroxider fx  $\text{TiO}_2$  ved en superkritisk sol-gel proces er det muligt at fremstille et rent nanostørrelses krystallinsk produkt med et stort overfladeareal Den laveste temperatur, der endnu er produceret anatasefasen af  $\text{TiO}_2$ , er ved 250 °C, hvor der ved denne superkritiske sol-gel proces kan fremstilles en ren anatasefase ved 96 °C og 99 bar
- 15 Ved den superkritiske proces foregår hele sol-gel proces i et superkritisk miljø, hvor opløsningsmidlet kan være superkritisk  $\text{CO}_2$  Til forskel er den superkritiske tørring, hvor produktet først produceres ved en traditionel sol-gel proces, og derefter tørres i et superkritisk miljø
- 20 Ved blot at fremstille metaloxiderne ved den traditionelle sol-gel proces uden brug af det superkritiske medie opnås et amorph produkt med en endelig partikelstørrelse på op til 1  $\mu\text{m}$  Ved den traditionelle sol-gel proces er det desuden nødvendigt at kalcinere produktet ved høje temperaturer i op til 24 timer for at få et krystallinsk produkt Det har den uheldige effekt indenfor katalyse, udover energiforbruget, at det specifikke
- 25 overfladearealet kan reduceres med op til 80 % [Andersen, 1975] Ved at anvende det superkritiske opløsningsmiddel  $\text{CO}_2$  er det vist, at det ikke er nødvendigt at kalcinere produktet, og derved bibeholdes det store overfladeareal

- Fremstillingen af krystallinsk  $\text{TiO}_2$  foregår i dag som oftest ved en flammeoxidation af  $\text{TiCl}_4$
- 30 i en  $\text{H}_2/\text{O}_2$  flamme Ved denne proces produceres  $\text{TiO}_2$  med en partikelstørrelse på ca 250 nm Ved denne proces produceres en krystallinsk blanding af rutilfasen og anatasefasen af  $\text{TiO}_2$  Ved flammeoxidation er det i forhold til en sol-gel proces svært at variere forsøgsbetingelserne [Bnnker, 1990] Ud over titaniumdioxid produceres fx siliciumdioxid, alumina og zirkoniumoxid ligeledes ved flammeoxidation

## 35 KORT BESKRIVELSE AF OPFINDELSEN

- Opfindelsen vil herefter blive beskrevet nærmere under henvisning til tegningen, hvor
- fig 1 er en skematisk illustration af den traditionelle sol-gel proces ved partikelstørrelsen som funktion af reaktionstiden,

fig 2 er et fotografi, der viser en forsøgsopstilling til brug ved den superkritiske sol-gel proces ifølge opfindelsen,

fig 3 viser delene af en forsøgsreaktor til brug ved den superkritiske sol-gel proces ifølge opfindelsen og pakning af forsøgsreaktoren,

5 fig 4 viser krystalfaserne af  $\text{TiO}_2$ , henholdsvis brookit, anatase og rutil, som funktion af temperaturen,

fig 5 er et røntgendiffraktogram af produceret anatasefase af  $\text{TiO}_2$  og sammenlignet med reference,

fig 6 viser densiteten af  $\text{CO}_2$  som funktion af det reducerede tryk, og

10 fig 7 er et røntgendiffraktogram af produceret anatasefase af  $\text{TiO}_2$  som funktion af reaktionstiden

#### DETALJERET BESKRIVELSE AF OPFINDELSEN

Udgangspunktet for denne nye metode til fremstilling af metaloxider af nanostørrelse er en sol-gel proces Ved en sol-gel proces tages der udgangspunkt i et valgt metalalkoxid fx

15 titaniumisopropoxid,  $\text{Ti}(\text{OPr})_3$ . Det kunne også være et metalsalt Sol-gel processen starter derefter ved, at alkoxidet hydrolyseres ved tilsætning af vand Herefter sker der en fortsat hydrolyse samtidig med, at hydrolyserede metalalkoxider kondenserer til partikler af nanostørrelse Den overordnede proces kan generelt skrives som [Livage et al , 1988]



Den totale hydrolyse/kondensationsreaktion kan for dannelsen af titaniumdioxid,  $\text{TiO}_2$ , skrives som



Den ovenstående proces skal kontrolleres for at opnå en ønsket struktur og størrelse af produktet Den kolloide opløsning starter som en sol Er denne sol stabil vil opløsningen

forblive sådan Ofte sker der en gelation eller udfældning af partikulært bundfald Hvad

30 enten det er en sol, gel eller bundfald, bliver produktet ved den traditionelle sol-gel proces tørret og oftest kalcineret inden det endelige produkt opnås

En skematisk illustration af udviklingen af partikelstørrelsen som funktion af reaktionstiden kan ses på figur 1 På figuren ses det, at ved den traditionelle sol-gel proces opnås en

35 endelig partikelstørrelse på 1-10  $\mu\text{m}$ , og produktet er desuden et amorf materiale

Processen på figur 1 kan stabiliseres ved at anvende et superkritisk opløsningsmiddel fx

$\text{CO}_2$  Det er vha det superkritiske opløsningsmiddel muligt at kontrollere og stabilisere

partiklerne og derved producere partikler af nanostørrelse, dvs at partikelvæksten stoppes

3

før kurven på figur 1 stiger stejlt Ved at producere partiklerne i et superkritisk reaktionsmiljø er det desuden muligt at fremstille rene krystallinske produkter ved lave temperaturer

- 5 Et superkritisk stof, som anvendes som opløsningsmiddel i denne proces, defineres som værende et stof, en blanding eller et grundstof, der er over det kritiske tryk ( $p_c$ ) og den kritiske temperatur ( $T_c$ ). De kritiske parametre for udvalgte opløsningsmidler kan ses i den nedenstående tabel

Tabel 1 Kritiske parametre for udvalgte uorganiske og organiske stoffer [Jessop et al 1999]

10

Uorganiske stof	$T_c$ [°C]	$p_c$ [bar]	$d_c$ [g/ml]
Ar	-122,5	48,6	0,531
CO <sub>2</sub>	31,1	73,8	0,466
H <sub>2</sub> O	374,0	220,6	0,322
SF <sub>6</sub>	45,5	37,6	0,737
Organiske stoffer	$T_c$ [°C]	$p_c$ [bar]	$d_c$ [g/ml]
CH <sub>4</sub>	-82,6	46,0	0,163
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	32,2	48,7	0,207
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	96,7	42,5	0,220
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	289,5	49,2	0,300

Egenskaberne af et superkritisk stof beskrives ofte som en mellemting mellem egenskaberne fra gasser og dem fra væsker. Det skyldes, at et superkritisk stof har en gas' viskositet og en væskes densitet, hvilket gør disse stoffer specielt egnede som

- 15 opløsningsmidler i kemiske reaktioner. En sammenligning af disse fysiske egenskaber er vist i den følgende tabel

Tabel 2 Generel sammenligning af fysiske egenskaber [Jessop et al, 1999]

Egenskab	Gas	Superkritisk stof	Væske
Densitet [g/ml]	10 <sup>-3</sup>	0,3	1
Viskositet [Pa s]	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>

- 20 På grund af egenskaberne, som er vist i tabel 2, er superkritiske stoffer særdeles velegnede til at stabilisere og kontrollere en sol-gel proces. Det medfører, at det er muligt at stoppe sol-gel processen på figur 1 og stabilisere partiklerne ved en partikelstørrelse i nanoområdet dvs. 1-100 nm

#### Forsøgsopstilling

Anlægget, som anvendes til den superkritiske sol-gel proces, er vist på figur 2. Systemet er opbygget af tre sektioner – en trykregulator, en temperaturregulator og en tryksikker ovn.

5

Gassen kommer ind i ovnen via en restriktor, som kan åbnes/lukkes vha. en ventil. Fra restriktoren føres gassen ind i forsøgsreaktoren. Ved forsøg er afluftningsventilen lukket, og gassen bliver i reaktoren under hele forsøget. Før et forsøg pakkes reaktoren og indsættes i ovnen. Temperatur og tryk indstilles vha. tryk- og temperaturregulatorerne.

- 10 Efter endt forsøgstid lukkes for gassen. Gassen lukkes ud af reaktoren vha. afluftningsventilen.

På figur 3 er vist, hvordan forsøgsreaktoren pakkes. Først fyldes midten af reaktor med reaktorfyld for at adskille reaktanterne, ca. 5 cm. Derved sker reaktionen først, når det

- 15 superkritiske opløsningsmiddel påføres reaktoren. Reaktanterne injiceres i hver ende af reaktoren i reaktorfyldet. Derefter fyldes det resterende reaktorvolumen med reaktorfyld. I hver ende indsættes henholdsvis en fritte, en pakning, en studs og reaktoren lukkes.

#### Fremgangsmåde

- 20 For at opnå reproducerbare forsøgsresultater er det vigtigt, at hele processen sker superkritisk. Det er reaktionen i det superkritiske miljø, der gør, at der kan dannes fx anatasefasen af  $\text{TiO}_2$  ved lave reaktionstemperaturer og uden efterbehandling. Fremgangsmåden for den superkritiske proces er:

- 1) Midten af reaktorrøret fyldes med reaktorfyld ca. 5 cm.
- 25 2) V ml vand injiceres i reaktorbunden, og denne ende stoppes med reaktorfyld.
- 3) V ml TTIP injiceres i reaktortoppen og stoppes med reaktorfyld.
- 4) Der indsættes fritter, pakninger og reaktoren skrues sammen.
- 5) Ovnen opvarmes til setpunkt,  $T_{set}$ .
- 6) Reaktoren indsættes, og det superkritiske opløsningsmiddel tilsættes øjeblikkeligt,
- 30 og trykket justeres til det ønskede tryk,  $p_{set}$ .
- 7) Efter endt forsøg lukkes gassen ud af afluftningsventilen.

Ved at anvende ovenstående fremgangsmåde kan der produceret nanokrystallinsk  $\text{TiO}_2$  på en ren anatasefase.

35

#### Forsøgsparametre og indvirkning

Ved at ændre på forsøgsparametrene er det muligt at variere produktets egenskaber. I den følgende tabel er forsøgsparametrene listet sammen med effekten af at ændre parametrene.

*Tabel 3 Effekten ved at ændre på forsøgsparametrene*

Forsøgsparametre	Effekt
Temperatur	Krystal fase
Tryk	Stabilitet
Reaktionstid	Krystallinitet
Koncentration af reaktanter	Partikelstørrelse

- 5 Det ses af tabel 3, at ved at ændre på temperaturen er det muligt at variere, hvilken krystal fase der ønskes at fremstille. Anvendes CO<sub>2</sub> som superkritisk opløsningsmiddel skal temperaturen dog være over 31,1 °C for at få CO<sub>2</sub> på en superkritisk tilstand

- Temperaturen har stor indvirkning på hvilken fase af TiO<sub>2</sub> der produceres. På figur 4 er 15 krystalfaserne af TiO<sub>2</sub> vist som funktion af temperaturen. Det ses, at de kommercielt vigtige faser af TiO<sub>2</sub>, anatase og rutil, normalt opnås ved temperaturer på henholdsvis 350 til 500 °C og over 900 °C [Stojanovic et al., 2000]

- Ved den superkritiske sol-gel proces er det lykkedes at producere en ren anatasefase ved en 15 temperatur på kun 96 °C, et tryk på 99 bar og en reaktionstid på 4 timer. Dette kan ses på figur 5, hvor et røntgendiffraktogram af et produceret pulver ved de førnævnte betingelser er vist. På figuren er det eksperimentelle produkt sammenlignet med en anatase reference, og det ses, at kun anatasefasen af TiO<sub>2</sub> er produceret.

- 20 Trykket kan ligeledes varieres, blot trykket holdes over 73,8 bar, som er det kritiske tryk for CO<sub>2</sub>. Ved at ændre på trykket er det muligt at ændre opløsningens egenskaber mht densitet og opløsningsmiddelstyrke. Densiteten af opløsningsmidlet kan have stor indvirkning på stabiliteten af en kolloid opslæmning. Det skyldes, at det er nemmere at holde partiklerne adskilt, hvis der er mange opløsningsmolekyler tilstede pr. volumen.
- 25 Derved er der ikke så stor chance for, at partiklerne kolliderer. På figur 6 er densiteten af CO<sub>2</sub> simuleret som funktion af det reducerede tryk, hvor det reducerede tryk er det aktuelle tryk over det kritiske tryk.

$$p_r = \frac{p}{p_c}$$

- Det ses af figur 6, at CO<sub>2</sub> har en meget lille densitet ved normale betingelser (20°C og 1 30 bar). Det skyldes, at CO<sub>2</sub> er på gasform. Det ses endvidere, at der ikke sker store ændringer i densiteten før det superkritiske område opnås. Følges isothermen for den kritiske temperatur,  $T = 304,3$  K, ses, at densiteten stiger ca. 80 % ved at øge trykket.

Derved kan det ses, at det er muligt at ændre densiteten markant ved en lille ændring i de fysiske betingelser, tryk og temperatur. Det medfører, at det er muligt at finjustere tryk og temperatur således, at det rette reaktionsmiljø findes. Denne unikke egenskab, det er at kunne finjustere det superkritiske opløsningsmiddel hvorved sol-gel processen stabiliseres, har bevirket, at der kan dannes en ren anatasefase af  $\text{TiO}_2$  ved 96 °C, 99 bar og en reaktionstid på 4 timer, som vist på figur 3. Partikelstørrelsen,  $r$ , er ved dette forsøg på ca 10 nm beregnet ved Scherrers formel [Jenkins et al., 1996]. I den følgende tabel er karakteristika for 3 forsøg udført ved 96 °C, 99 bar og en reaktionstid på 4 timer vist.

10

**Tabel 4 Karakteristika for produceret produkt ved 96 °C, 99 bar og reaktionstid på 4 timer**

	Forsøg 1	Forsøg 2	Forsøg 3
Krystalfase	Anatase	Anatase	Anatase
$r$ [nm]	10,31	10,45	10,48
$K$ [%]	87,3	88,8	86,6

Det ses af ovenstående tabel, at der i alle tre forsøg er dannet en ren anatasefase. Partikelstørrelsen er estimeret ved krystalstørrelsen, og den varierer begrænset ved de tre forsøg og er på ca 10,3 - 10,5 nm. Krystalliniteten af produktet er ca 87 %, hvor den resterende del er amorf. Krystalliniteten beregnes som

$$K = \frac{I_o}{I_a + I_b} \cdot 100\%$$

20 Hvor

$I_a$  = Intensiteten fratrasket baggrundsintensiteten af (101) toppen for anatase

$I_b$  = Baggrundsintensiteten af (101) toppen for anatase

De ovenstående forsøg er alle udført ved en reaktionstid på 4 timer. Ved at ændre reaktionstiden af processen ændres krystalliniteten af produktet, hvilket kan ses på figur 7. Det er derved muligt at designe produktets krystallinitet ved at variere reaktionstiden. Ved en reaktionstid på 8 timer opnås et produkt som ved 96 °C og 99 bar er 95 %. Endeligt kan koncentrationerne af vand og alkoxidet varieres, hvilket resulterer i, at partikelstørrelsen ændres.

30

Ud over at ændre forsøgsparametrene kan produktet også undergå en yderligere superkritisk tørring. Dette gøres ved, at efter endt forsøg åbnes for afluftningsventilen samtidig med, at der stadig tilføres det superkritiske opløsningsmiddel.

Referencer

- [Andersen, 1975]  
J R Andersen  
5 Structure of Metallic Catalysts  
Academic Press, 1975
- [Brinker et al , 1990]  
C Jeffrey Brinker, George W Scherer  
Sol-gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing  
10 Academic Press 1990
- [Jenkins et al , 1996]  
Ron Jenkins and Robert L Snyder  
Introduction to X-ray Powder Diffractometry  
John Wiley & Sons, Inc , 1996
- 15 [Jessop et al , 1999]  
Philip G Jessop and Walter Leitner  
Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids  
Wiley-VCH, 1999
- [Livage et al , 1988]  
20 J Livage, M Henry and C Sanchez  
Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides  
Progress In Solid State Chemistry, 18 (4), 259-342, 1988
- [Moran et al , 1999]  
Paul D Moran, John R Bartlett, Graham A Bowmaker, James L Woolfrey,  
25 Ralph P Cooney  
Formation of  $\text{TiO}_2$  Sols, Gels and Nanopowders from Hydrolysis of  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$   
in AOT Reverse Micelles  
Journal of Sol-Gel Science and Technology 15, 251-262, 1999
- [Stojanovic et al , 2000]  
30 B D Stojanovic, Z V Marinkovic, G O Brankovic and E Fridancevska  
Evaluation of Kinetic Data for Crystallization of  $\text{TiO}_2$   
prepared by Hydrolysis Method  
Jour of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol 60, 595-604, 2000



## KRAV

- 1 Fremgangsmåde til fremstilling af metaloxid, metaloxidhydroxid eller til fremstilling af metalhydroxid med en partikelstørrelse i nanoområdet, hvilken metode omfatter følgende
- 5 step og omfatter anvendelse af følgende bestanddele
- et metalsalt i en reaktor tilsættes vand, hvorved en sol-gel proces iværksættes,
  - temperaturen på blandingen af metalsalt og vand reguleres til et set-punkt  $T_{set}$ ,
  - et superkritisk opløsningsmiddel tilsættes blandingen af metalsalt og vand i reaktoren,
  - trykket af blandingen af metalsalt, vand og det superkritiske opløsningsmiddel reguleres
- 10 til et set-punkt,  $p_{set}$ ,
- set-punktet,  $T_{set}$ , for temperaturen af blandingen, og set-punktet for trykket,  $p_{set}$ , af blandingen fastholdes i en given reaktionstid, og
  - gas af det superkritiske opløsningsmiddel ledes fra reaktionen efter den givne tidsperiode, hvorved reaktionen afsluttes
- 15
- 2 Fremgangsmåde til fremstilling af metaloxid, metaloxidhydroxid eller til fremstilling af metalhydroxid med en partikelstørrelse i nanoområdet, hvilken metode omfatter følgende step og omfatter anvendelse af følgende bestanddele
- et metalalkoxid i en reaktor tilsættes vand, hvorved en sol-gel proces iværksættes,
- 20 - temperaturen på blandingen af metalalkoxid og vand reguleres til et set-punkt  $T_{set}$ ,
- et superkritisk opløsningsmiddel tilsættes blandingen af metalalkoxid og vand i reaktoren,
  - trykket af blandingen af metalalkoxid, vand og det superkritiske opløsningsmiddel reguleres til et set-punkt,  $p_{set}$ ,
- 25 - set-punktet,  $T_{set}$ , for temperaturen af blandingen, og set-punktet for trykket,  $p_{set}$ , af blandingen fastholdes i en given reaktionstid, og
- gas af det superkritiske opløsningsmiddel ledes fra reaktionen efter den givne tidsperiode, hvorved reaktionen afsluttes
- 30 3 Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller krav 2, hvilken fremgangsmåde ydermere omfatter følgende step
- at det superkritiske opløsningsmiddel, som tilsættes blandingen af metalsalt og vand, eller som tilsættes blandingen af metalalkoxid og vand, er carbondioxid,  $CO_2$ , og
  - at set-punktet,  $T_{set}$ , for temperaturen af blandingen er maksimalt 400°C, fortrinsvis
- 35 maksimalt 300°C, mere fortrinsvis maksimalt 200°C, mest fortrinsvis maksimalt 150°C

4 Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller krav 2, hvilken fremgangsmåde ydermere omfatter følgende step

- at det superkritiske opløsningsmiddel, som tilsættes blandingen af metalsalt og vand, eller som tilsættes blandingen af metalalkoxid og vand, er svovlhexafluorid,  $\text{SF}_6$ , og

5 - at set-punktet,  $T_{\text{set}}$ , for temperaturen af blandingen er maksimalt  $400^\circ\text{C}$ , fortrinsvis maksimalt  $300^\circ\text{C}$ , mere fortrinsvis maksimalt  $200^\circ\text{C}$ , mest fortrinsvis maksimalt  $150^\circ\text{C}$

5 Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3, hvilken fremgangsmåde ydermere omfatter følgende step

10 - at det superkritiske opløsningsmiddel, som tilsættes blandingen af metalsalt og vand, eller som tilsættes blandingen af metalalkoxid og vand, er carbondioxid,  $\text{CO}_2$ , og

- at set-punktet,  $p_{\text{set}}$ , for trykket af blandingen er mindst 74 bar, alternativt mindst 80 bar, endnu alternativt mindst 90 bar, endnu alternativt omkring 100 bar

15 6 Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-2 og krav 4, hvilken fremgangsmåde ydermere omfatter følgende step

- at det superkritiske opløsningsmiddel, som tilsættes blandingen af metalsalt og vand, eller som tilsættes blandingen af metalalkoxid og vand, er svovlhexafluorid,  $\text{SF}_6$ , og

- at set-punktet,  $p_{\text{set}}$ , for trykket af blandingen er mindst 38 bar, alternativt mindst 50 bar,

20 endnu alternativt mindst 80 bar, endnu alternativt omkring 100 bar

7 Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de kravene 1-3, hvilken fremgangsmåde ydermere omfatter følgende step

- at det superkritiske opløsningsmiddel, som tilsættes blandingen af metalsalt og vand,

25 eller som tilsættes blandingen af metalalkoxid og vand, er carbondioxid,  $\text{CO}_2$ , og

- at reaktionstiden under hvilken set-punktet for temperaturen og set-punktet for trykket fastholdes er mindst 1 time, fortrinsvis mindst 4 timer, og fortrinsvis højst 8 timer

8 Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-2 og krav 4, hvilken

30 fremgangsmåde ydermere omfatter følgende step

- at det superkritiske opløsningsmiddel, som tilsættes blandingen af metalsalt og vand, eller som tilsættes blandingen af metalalkoxid og vand, er svovlhexafluorid,  $\text{SF}_6$ , og

- at reaktionstiden under hvilken set-punktet for temperaturen og set-punktet for trykket fastholdes er mindst 1 time, fortrinsvis mindst 4 timer, og fortrinsvis højst 8 timer

35

9 Metaloxid, metaloxidhydroxid eller metalhydroxid fremstillet ved fremgangsmåden ifølge krav 1, hvilket metaloxid, metaloxidhydroxid eller metalhydroxid består af et kolloid af partikler, og hvor et overvejende antal af partiklerne har en partikelstørrelse på højst 1  $\mu\text{m}$ , fortrinsvis højst 500 nm, mere fortrinsvis højst 100 nm

10

- 10 Metaloxid, metaloxidhydroxid eller metalhydroxid fremstillet ved fremgangsmåden ifølge krav 2, hvilket metaloxid, metaloxidhydroxid eller metalhydroxid består af et kolloid af partikler, og hvor et overvejende antal af partiklerne har en partikelstørrelse på højst 1 5  $\mu\text{m}$ , fortrinsvis højst 500 nm, mere fortrinsvis højst 100 nm
- 11 Metaloxid ifølge krav 10, hvilket metaloxid er titaniumoxid,  $\text{TiO}_2$ , og hvor  $\text{TiO}_2$ 'et overvejende består af anatase  $\text{TiO}_2$ , fortrinsvis med en partikelstørrelse på højst 100 nm, alternativt højst 50 nm, endnu alternativt højst 20 nm, endnu alternativt højst 10 nm
- 10 12 Metaloxid ifølge krav 10, hvilket metaloxid er titaniumoxid,  $\text{TiO}_2$ , og hvor  $\text{TiO}_2$ 'et overvejende består af anatase  $\text{TiO}_2$ , fortrinsvis med en krystallinitet på mindst 80%, fortrinsvis mindst 85%, mere fortrinsvis mindst 90%
- 13 13 Metaloxider ifølge krav 9 eller krav 10, hvilke metaloxider vælges blandt følgende metaloxider  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TaO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  og  $\text{ZnO}$ , og hvilket metaloxid fortrinsvis har en partikelstørrelse på højst 100 nm, alternativt højst 50 nm, endnu alternativt højst 20 nm, endnu alternativt højst 10 nm
- 20 14 Metaloxidhydroxid ifølge krav 9 eller krav 10, hvilke metaloxidhydroxid vælges blandt følgende metalhydroxider  $\text{FeOOH}$  og  $\text{MnOOH}$ , og hvilke metalhydroxid fortrinsvis har en partikelstørrelse på højst 100 nm, alternativt højst 50 nm, endnu alternativt højst 20 nm, endnu alternativt højst 10 nm
- 25 15 Apparat til ved en fysisk og kemisk reaktion at fremstille metaloxid, metaloxidhydroxid eller metalhydroxid havende en partikelstørrelse i nanostørrelse, hvilket apparat omfatter følgende komponenter
- reaktor til at indeholde bestanddele til at fremstille metaloxidet, metaloxidhydroxidet eller metalhydroxidet,
- 30 - midler til tilsætning af vand til reaktoren
- midler til regulering af temperaturen af en blanding af bestanddele i reaktoren,
  - midler til regulering af trykket af blandingen af bestanddele i reaktoren
  - midler til tilsætning af et superkritisk opløsningsmiddel til reaktoren, og
- 35 16 Apparat ifølge krav 10, hvor apparatet ydermere omfatter midler til at lede gas af det superkritiske opløsningsmiddel ud af reaktoren for at afslutte reaktionen

Modtaget  
25 JUNI 2002  
PVS

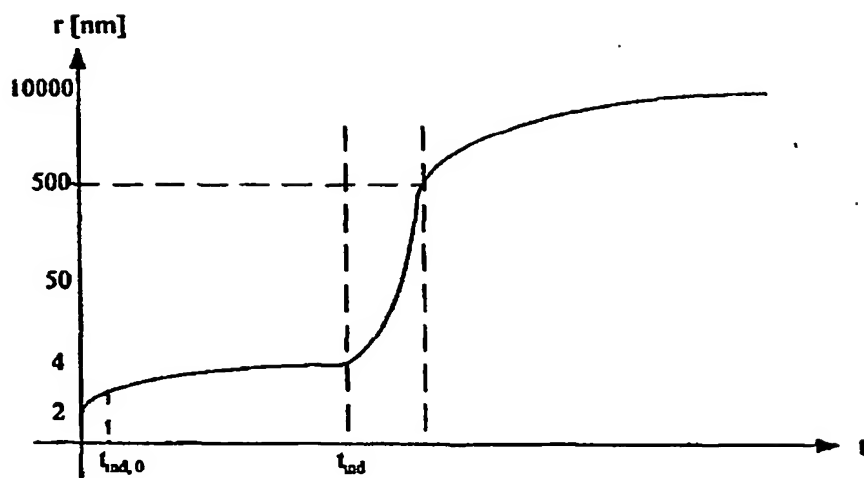


Fig 1

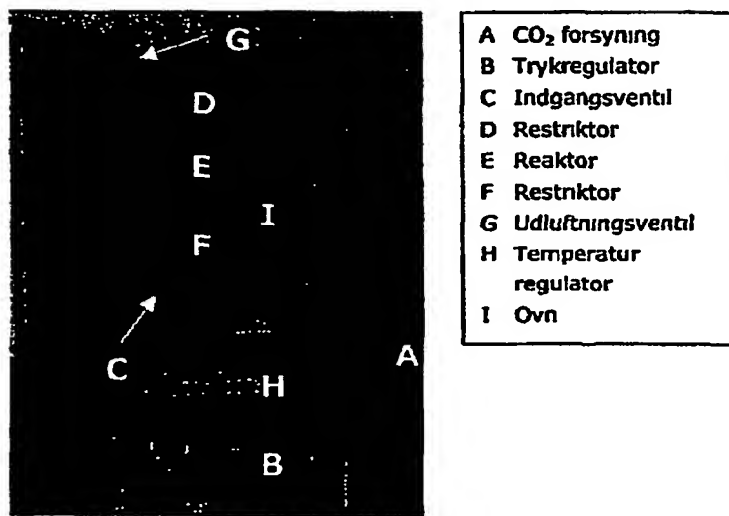


Fig 2

Modtaget

25 JUNI 2002

PVS



- |   |             |
|---|-------------|
| A | Lukning     |
| B | Studs       |
| C | Fritte      |
| D | Pakning     |
| E | Reaktor     |
| F | Reaktorfyld |

Fig 3

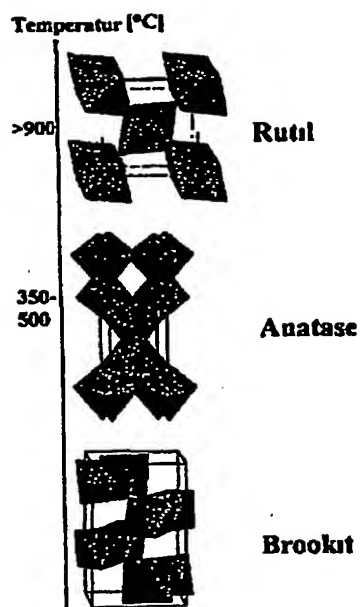


Fig 4

Modtaget  
25 JUNI 2002  
PVS

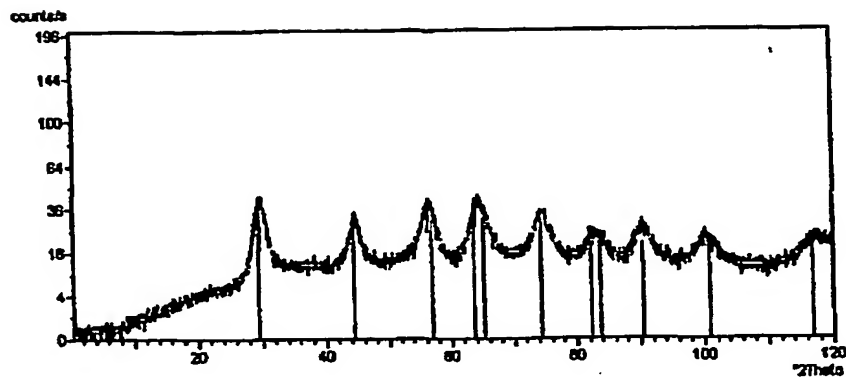


Fig 5

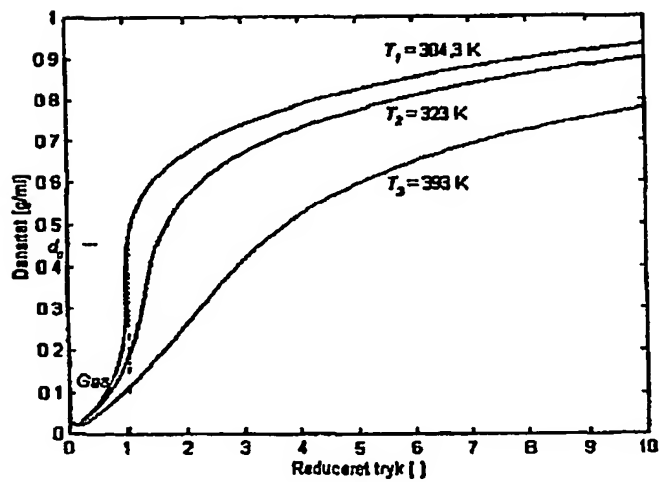


Fig 6

Tuesday 25 of Jun 2002, P&V CPH +4533639800 ->+45 43508001 - DKPTO Page 18 of 16

Modtaget  
25 JUNI 2002  
PVS

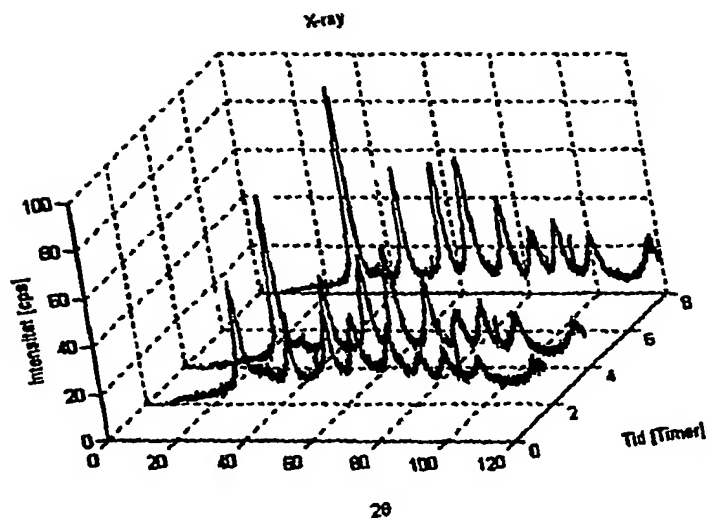


Fig 7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**